

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08001004
PUBLICATION DATE : 09-01-96

APPLICATION DATE : 16-06-94
APPLICATION NUMBER : 06156476

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : YAMAGUCHI TOSHIO;

INT.CL. : B01J 27/18 B01D 53/86 C01G 25/00

TITLE : ZIRCONIUM PHOSPHATE MOLDED BODY FOR CATALYST CARRIER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a zirconium phosphate molded body having excellent strength characteristics and specific surface area by calcining a mixture molded body comprising a zirconium hydroxide powder, phosphoric acid, and basic zirconium salt.

CONSTITUTION: After phosphoric acid and water are added and kneaded with a zirconium hydroxide powder, a soln. of basic zirconium salt is added to the mixture and kneaded till the mixture is plasticized. Then the mixture is molded, dried and calcined at about 400-600°C to obtain the molded body having $\geq 80\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area and an absorption peak at 1635cm^{-1} in the infrared spectrum.

The amt. of phosphoric acid added is 2 to 5wt.% expressed in terms of P_2O_5 to the amt. of all zirconium expressed in terms of ZrO_2 in the molded body. The amt. of basic zirconium salt soln. added is 10-30wt.% expressed in terms of ZrO_2 to the zirconium hydroxide powder expressed in terms of ZrO_2 . Thereby, high specific surface area and excellent rupture strength can be obt'd.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-1004

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/18	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
C 0 1 G 25/00				

B 0 1 D 53/ 36 Z A B G

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-156476

(22) 出願日 平成6年(1994)6月16日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 増田 幹

千葉県市川市中国分3-18-35

(72) 発明者 山口 敏男

東京都江東区東陽1-7-12

(74) 代理人 弁理士 嶋田 朝雄

(54) 【発明の名称】 触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた強度特性と比表面積を有する触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体およびその製造方法を提供する。

【構成】 水酸化ジルコニウム粉体にリン酸と水を添加して混練りした後、塩基性ジルコニウム塩溶液を添加して可塑化するまで混練し、成型して乾燥し、次いで400～600℃の温度範囲において焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ジルコニウム粉体とリン酸と塩基性ジルコニウム塩とよりなる混合成型物を焼成してなる成型体であって、その比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、赤外線スペクトルで 1635 cm^{-1} に吸収ピークを有することを特徴とする触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体。

【請求項2】 水酸化ジルコニウム粉体にリン酸と水を添加して混練した後、塩基性ジルコニウム塩溶液を添加して可塑化するまで混練し、成型して乾燥し、次いで $400\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲において焼成することを特徴とする触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体の製造方法。

【請求項3】 リン酸の添加量が、成型体中の全ジルコニウムの ZrO_2 換算量に対して P_2O_5 換算量で $2\sim 5$ 重量%の範囲であり、塩基性ジルコニウム塩溶液の添加量が、水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 換算量に対し ZrO_2 換算量で $10\sim 30$ 重量%の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、揮発性ハロゲン化有機化合物を分解するための触媒担体として優れたリン酸ジルコニウム成型体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 揮発性ハロゲン化有機化合物としては、フロンガス、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等がある。

【0003】 フロンガスは、その化学的性質が、特に噴射剤、冷媒等の用途に対し優れているため、産業界のみならず一般にも広く用いられている。しかし、フロンガスは大気中に排出された場合にオゾン層に流れ、太陽紫外線によって分解されて塩素原子が生じ、この塩素原子によるオゾン層の破壊が地球環境の保護の観点から重大な問題となっている。従って、フロンガスを排出する場合には、そのままの形で排出せず、に何等かの無害処理を施すことが必要とされている。

【0004】 また、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等は金属の脱脂工程やドライクリーニング工程等に幅広く用いられている。しかし、トリクロロエチレン等の塩素化合物には、発癌作用があることが見いだされて以来、これらの大気中への排出、あるいは埋め立て処分や不法投棄による土壌汚染や地下水汚染が問題化してきている。

【0005】 このように、揮発性ハロゲン化有機化合物およびこれらを含む廃液等は、環境衛生上の見地から、各地において法規制の実施に伴い、厳しい管理と共に無害化処理技術の開発が強く望まれている。

【0006】 従来、フロンガスやトリクロロエチレンや

テトラクロロエチレン等の揮発性ハロゲン化有機化合物の処理の方法としては、活性炭、ゼオライト等で吸着し回収する方法が知られているが、回収した揮発性ハロゲン化有機化合物の無害化処理方法に関しては開発が未だ十分なされていない。

【0007】 すなわち、揮発性ハロゲン化有機化合物を高圧下で 800°C 以上の温度で燃焼させる熱分解法、紫外線を照射して光分解させる高周波プラズマ分解法、触媒の存在下で分解・燃焼を行う接触分解法等が提案されている。しかし、高圧下で燃焼する方法、高周波プラズマで分解する方法では装置が大掛かりであったり、処理コストが高いなどの問題がある。これに対し、触媒による接触分解法は簡便な方法である。

【0008】 この接触分解法で用いる触媒担体としては、アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、リン酸ジルコニウム等が提案されているが、耐酸性が優れているものはチタニア、ジルコニア、リン酸ジルコニウムである。そして、これらの触媒担体に白金、パラジウム、ロジウム等の活性金属酸化物を担持したものが、揮発性ハロゲン化有機化合物の分解活性に優れていることが知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、ジルコニア系で実用可能な強度を持たせた触媒担体用成型体を得る方法としては、ジルコニアに補強剤としてロックウール、アルミナ等のファイバーあるいはアルミナゾル、シリカゾル等の無機物を添加し、さらに水を加えて混練したものから成型体を得る方法が提案されている。しかし、前記補強剤がジルコニア成型体中に含有されるため、ジルコニアの特性が低下するという欠点があり、特に無機物を添加すると著しく耐酸性が低下する。

【0010】 通常、触媒担体としての実用破壊強度は、直径 1.5 mm の円筒状成型体で 0.5 kg/mm 以上が必要とされる。このため、融点が高いジルコニアは、必要な強度すなわち粒子間結合を得るのに、 900°C 以上の温度で焼成を行わなくてはならない。しかし、高温で焼成すると比表面積が減少し、触媒担体として十分に機能しなくなるという新たな問題点を生ずる。すなわち、反応がガス系であれば、触媒担体の比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上必要とされ、さらに十分な触媒機能を向上させるためには $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を実現しなければならない。

【0011】 本発明は、リン酸ジルコニウム成型体における上記したような種々の問題点を解決し、優れた強度特性と比表面積を有する触媒担体用リン酸ジルコニウム成型体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決し上記の目的を達成するための本発明のリン酸ジルコニウム成

3

型体は、水酸化ジルコニウム粉体とリン酸と塩基性ジルコニウム塩とよりなる混合成型物を焼成してなる成型垣体であって、その比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、赤外線スペクトルで 1635 cm^{-1} に吸収ピークを有する。

【0013】また、本発明の製造方法は、水酸化ジルコニウム粉体にリン酸と水とを添加して混練した後、塩基性ジルコニウム塩溶液を添加して可塑化するまで混練し、成型して乾燥し、次いで $400\sim600^\circ\text{C}$ の温度範囲において焼成することからなる。そして、リン酸の添加量が成型体中の全ジルコニウムの ZrO_2 換算量に対して P_2O_5 換算量で $2\sim5$ 重量%の範囲であり、塩基性ジルコニウム塩溶液の添加量が水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 換算量に対して ZrO_2 換算量で $10\sim30$ 重量%の範囲になるようにして添加する。

【0014】

【作用】本発明の詳細およびその作用についてさらに具体的に説明すると次の通りである。

【0015】すなわち、水酸化ジルコニウム粉体に適量の水とリン酸とを混練し、さらに塩基性ジルコニウム塩を添加して混練したものを成型し、乾燥し、焼成してリン酸ジルコニウム成型体を形成した場合には、耐酸性を損なうような補強材を添加しなくても、破壊強度の優れた成型体が比較的低温の焼成で得られる。しかも、このようにして低温焼成で得られた成型体は、従来の高温焼成のリン酸ジルコニウム成型体に比べて比表面積が大きく、触媒担体として十分な機能を発揮させることができる。なお、赤外線スペクトルで 1635 cm^{-1} に吸収ピークを有するリン酸ジルコニウム成型体の比表面積が大きいことが確認されている。

【0016】本発明において、水酸化ジルコニウム粉体に適量の水とリン酸とを混練した後、塩基性ジルコニウム塩を添加することによって、優れた破壊強度を有するリン酸ジルコニウム成型体が比較的低温の焼成で得られる理由については明きらかではない。しかし、水酸化ジルコニウム粉体にリン酸を添加し混練することで、ジルコニウムの2次、3次粒子からなる水酸化ジルコニウム粉体の粗粒子が解膠されて、粒子が均質化し、次いで塩基性ジルコニウム塩を添加することで、中和反応により前記粒子が固定され、充填密度が高くなるのではないかと推定される。また、ジルコニア粒子の均質化は成型体の比表面積を大きくするのにも寄与すると思われる。

【0017】本発明において、水酸化ジルコニウム粉体に添加するリン酸としては、正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等があるが、正リン酸を使用することが望ましい。

【0018】リン酸の添加量は、成型体中の全ジルコニウムの ZrO_2 換算量に対して P_2O_5 換算量で $2\sim5$ 重量%の範囲となるように添加した場合に好結果が得られる。リン酸の添加量を P_2O_5 換算量で2重量%未満とした場合には、適切な破壊強度と高比表面積を有する成

4

型体を得られなくなり、逆に5重量%を超えると、破壊強度は向上するが、 P_2O_5 の存在が過大となって、これによるシンタリング効果のために比表面積が低下してしまう。

【0019】次に、水酸化ジルコニウム粉体と水とリン酸の混練物に添加する塩基性ジルコニウム塩としては、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム等があげられるが、炭酸ジルコニウムアンモニウムを使用することが望ましい。塩基性ジルコニウム塩の添加量は、水酸化ジルコニウム粉体を ZrO_2 換算量に対して塩基性ジルコニウム塩を ZrO_2 換算量で $10\sim30$ 重量%の範囲となるように添加する。塩基性ジルコニウム塩の添加量が ZrO_2 換算量で10重量%未満とした場合、適切な破壊強度を有する成型体を得られなくなり、逆に30重量%を超えると、 NH_3 の存在が過大となって、これにより成型体の破壊強度が低下する。このように、リン酸や塩基性ジルコニウム塩の添加量が適正でないと、本発明の目的とする $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、かつ十分な破壊強度を有するリン酸ジルコニウム成型体をえることができない。また、塩基性ジルコニウム塩を添加してから加熱混練するのは、ジルコニア粒子を均一に分散させるためである。

【0020】本発明のリン酸ジルコニウム成型体を得るためには、上記の添加量の範囲で水酸化ジルコニウム粉体に水とリン酸とを混練した後、塩基性ジルコニウム塩溶液を添加し、加熱混練し、十分に可塑化した混練物を所望の形状に成型し、乾燥し、これを $400\sim600^\circ\text{C}$ の温度で焼成する。

【0021】混練物の成型は一般的な押し成型機、製丸機等を使用して行われる。成型体の形状は円筒状、四ツ葉状、中空円筒状、球状等いかなる形状でも良い。焼成温度を $400\sim600^\circ\text{C}$ の範囲とするのは、 400°C 以下の温度および 600°C 以上の温度では、 1635 cm^{-1} に赤外線吸収スペクトルが認められず、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を得ることができないからである。

【0022】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例とともに述べる。

【0023】なお、リン酸ジルコニウム成型体の比表面積は窒素ガス吸着によるBET法により求め、赤外線スペクトルはパーキンエルマ社製モデル1720Xを用いて求め、破壊強度は木屋式硬度計を用いて求めた。

【0024】（実施例1）水酸化ジルコニウム粉体（ ZrO_2 として65重量%含む工業試薬）1500gに水200mlと正リン酸（1級試薬）41gとを加温ジャケット付ニーダーの中で混練した後、炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液（ ZrO_2 として65重量%含む工業試薬）1220gを加え十分可塑化するまで混練して混練物を得た。なお、水酸化ジルコニウム粉体と炭酸ジル

5

コニウムアンモニウム溶液の ZrO_2 ：換算量に対し、正リン酸の量は P_2O_5 ：換算量で2重量%であり、水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 ：換算量に対しての炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の添加量は ZrO_2 ：換算量で20重量%であり、混練物の500℃での強熱減量は48%であった。次いで、1.5mmφのダイスを有する押出し成型機にて前記混練物を成型し、100℃の温度で15時間乾燥し、該乾燥物を500℃で2時間焼成してリン酸ジルコニウム成型体Aを得た。得られた成型体Aについての性状を求めたところ、比表面積は91m²/g、破壊強度は0.6kg/mmであり、赤外線スペクトルについても1635cm⁻¹に吸収ピークが有ることも確認された。本実施例の結果より比表面積および破壊強度はともに触媒担体として要求される値を満足し、触媒担体として十分適用可能であることが判る。

【0025】（実施例2）水酸化ジルコニウム粉体と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の ZrO_2 ：換算量に対して添加する正リン酸の添加量を酸化物換算量で5重量%としたこと以外は、実施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体Bを得た。得られた該成型体Bについて性状を調べたところ、比表面積は84m²/gであり、破壊強度は0.8kg/mmであり、赤外線スペクトルについても1635cm⁻¹に吸収ピークが有ることも確認された。

【0026】本実施例1の結果より水酸化ジルコニウム粉体と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の ZrO_2 ：換算量に対して添加する正リン酸量を酸化物換算量で2～5重量%の範囲であれば比表面積および破壊強度は共に触媒担体として要求される値を満足できることが判る。

【0027】（実施例3～4）水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 ：換算量に対して炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の添加量を ZrO_2 ：換算量で10重量%、30重量%としたこと以外は、実施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体C、Dを得た。得られた該成型体C、Dについて性状を求めたところ、比表面積はそれぞれ86m²/g、89m²/gであり、破壊強度はそれぞれ0.7kg/mm、0.5kg/mmであり、赤外線スペクトルもともに1635cm⁻¹に吸収ピークが有ることが確認された。

【0028】実施例3～4の結果より、水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 ：換算量に対しての炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の添加量を ZrO_2 ：換算量で10～30重量%の範囲であれば比表面積および破壊強度は共に触媒担体として要求される値を満足できることが判る。

【0029】（比較例1～2）水酸化ジルコニウム粉体と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の ZrO_2 ：換算量に対して、これに添加する正リン酸の添加量を酸化物換算量で1重量%、7重量%としたこと以外は、実施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体E、Fを得た。得られた該成型体E、Fについて性状

6

を求めたところ、比表面積はそれぞれ72m²/g、45m²/gであり、破壊強度は0.4kg/mm、1.0kg/mmであり、赤外線スペクトルについても1635cm⁻¹に吸収ピークが有ることが確認された。

【0030】比較例1～2の結果より、水酸化ジルコニウム粉体と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の ZrO_2 ：換算量に対して正リン酸の添加量を酸化物換算量で2重量%以下にすると、実施例1のリン酸ジルコニウム成型体Aと比べ比表面積は減少し、破壊強度は著しく劣り、触媒担体として要求される値を十分満足できないことが判り、逆に5重量%以上にすると、破壊強度は強くなるが、比表面積は著しく小さくなるため、ともに触媒担体としては不適当であることが明きらかである。

【0031】（比較例3～4）水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 ：換算量に対して炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の添加量を ZrO_2 ：換算量で5重量%、40重量%と変化させたこと以外は実施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体G、Hを得た。得られた該成型体G、Hについて性状を調べたところ、比表面積はそれぞれ84m²/g、88m²/gであり、破壊強度は0.4kg/mm、0.3kg/mmであり、赤外線スペクトルもともに1635cm⁻¹に吸収ピークが有ることが確認された。

【0032】比較例3～4の結果より、水酸化ジルコニウム粉体の ZrO_2 ：換算量に対して炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の添加量を ZrO_2 ：換算量で10重量%以下または30重量%以上にすると、破壊強度がともに触媒担体として要求される値を満足できないことが判る。

【0033】（比較例5～6）リン酸ジルコニウム成型乾燥物の焼成温度を300℃、700℃と変化させてそれぞれ2時間焼成したこと以外は、実施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体I、Jを得た。得られた該成型体I、Jについて性状を調べたところ、比表面積はそれぞれ98m²/g、34m²/gであり、破壊強度はそれぞれ0.4kg/mm、1.2kg/mmであり、赤外線スペクトルの1635cm⁻¹に現れる吸収ピークはリン酸ジルコニウム成型体Jについては確認されたが、リン酸ジルコニウム成型体Iについては確認できなかった。

【0034】比較例5～6の結果より、リン酸ジルコニウム成型乾燥物の焼成温度を本発明の範囲の焼成温度より低くすると、比表面積は大きくなるものの、破壊強度は劣り、赤外線スペクトルの1635cm⁻¹に現れる吸収ピークについては確認できず、逆に高くすると、破壊強度は強くなるが、比表面積は著しく小さくなり、触媒担体として要求される値を満足できないことが判る。

【0035】（比較例7）水酸化ジルコニウム粉体に水と正リン酸と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液とを加え、加温ジャケット付ニーダー中で混練した以外は、実

施例1に示す方法とほぼ同様の方法でリン酸ジルコニウム成型体Kを得た。得られた該成型体Kについて性状を求めたところ、比表面積は $86 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、破壊強度は 0.3 kg/mm であり、赤外線スペクトルの 1635 cm^{-1} に吸収ピークがあることが確認された。

【0036】比較例7の結果より、水酸ジルコニウム粉体に水と正リン酸と炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液とを一度に全て加える製造方法では、破壊強度が著しく劣ることが明きらかであり、触媒担体として要求される値を満足できないことが判る。

【0037】

【発明の効果】本発明で開示したように、水酸化ジルコニウム粉体に適量の水とリン酸とを添加して混練した後、塩基性ジルコニウム塩を添加して成型し、乾燥し、焼成して得られたリン酸ジルコニウム成型体は、無機質補強材などの耐酸性を阻害する要因となる物質を含むことなく、赤外線スペクトルで 1635 cm^{-1} に特有の吸収ピークを有し、 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高比表面積と 0.5 kg/mm 以上の優れた破壊強度を有する。